

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11315337  
PUBLICATION DATE : 16-11-99

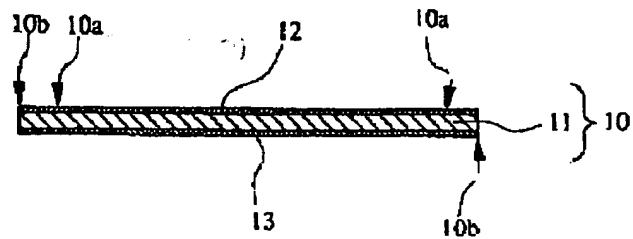
APPLICATION DATE : 01-05-98  
APPLICATION NUMBER : 10122507

APPLICANT : MITSUBISHI ALUM CO LTD;

INVENTOR : TOMA KEN;

INT.CL. : C22C 21/00 B21C 37/08 B23K 1/00  
B23K 35/22 B23K 35/28 F28F 1/02  
F28F 19/06 F28F 21/08

TITLE : ALUMINUM ALLOY BRAZING SHEET  
FOR FORMATION OF BRAZED TUBE,  
AND BRAZED TUBE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a brazing sheet capable of reducing thickness and also keeping high strength, excellent in brazability as well as in corrosion resistance of a brazed part even in the case of formation of a brazed tube by forming an Mg-added composition, and also excellent in resistance to intergranular corrosion sensitivity and also to provide a brazed tube using the same.

SOLUTION: One side of an aluminum alloy core material 11, having a composition consisting of, by weight, 0.8-1.5% Mn,  $\leq$ 0.2% Cu, 0.1-1.0% Si, 0.01-0.2% Mg, and the balance Al with inevitable impurities, is clad with a sacrificial anode cladding material 12 having a composition consisting of 2.0-10.0% Zn,  $\leq$ 0.10% Mg, and the balance Al with inevitable impurities, and further, the other side of the aluminum alloy core material 11 is clad with a brazing filler metal 13 composed of Al-Si or Al-Si-Zn alloy.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-315337

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 22 C 21/00

識別記号

F I

C 22 C 21/00

J

B 21 C 37/08

B 21 C 37/08

E

B 23 K 1/00

3 3 0

B 23 K 1/00

F

35/22

3 1 0

35/22

3 3 0 G

3 1 0 E

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 10 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平10-122507

(71)出願人 000176707

三菱アルミニウム株式会社

東京都港区芝2丁目3番3号

(22)出願日

平成10年(1998)5月1日

(72)発明者 黒田 周

静岡県裾野市平松85 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内

(72)発明者 当摩 建

静岡県裾野市平松85 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内

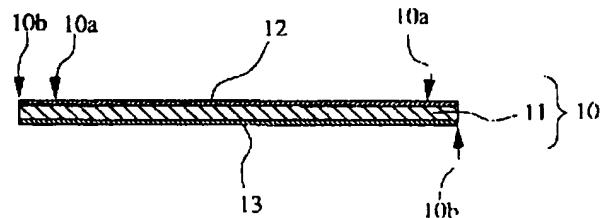
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

(54)【発明の名称】 ろう付け管形成用アルミニウム合金プレージングシートおよびろう付け管

(57)【要約】

【課題】 本発明は、薄肉化が可能で高い強度を維持できるとともに、Mgを添加した組成系としてろう付け管とした場合であってもろう付け部分の耐食性に優れ、ろう付け性にも優れ、耐粒界腐食感受性に優れたプレージングシートとそれを用いたろう付け管を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、重量%でMn:0.8%~1.5%、Cu:0.2%以下、Si:0.1~1.0%、Mg:0.01~0.2%を含み、残部A1と不可避不純物からなるアルミニウム合金芯材の片面に、Zn:2.0~10.0%、Mg:0.10%を含有し、残部A1と不可避不純物からなる犠牲陽極皮材がクラッドされ、更に、前記アルミニウム合金芯材の他方の面にAl-Si系、あるいは、Al-Si-Zn系合金からなるろう材がクラッドされてなることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%でMn: 0.8%~1.5%、Cu: 0.2%以下、Si: 0.1~1.0%、Mg: 0.01~0.2%を含み、残部Alと不可避不純物からなるアルミニウム合金芯材の片面に、Zn: 2.0~10.0%、Mg≤0.10%を含有し、残部Alと不可避不純物からなる犠牲陽極皮材がクラッドされ、

更に、前記アルミニウム合金芯材の他方の面にAl-Si系、あるいは、Al-Si-Zn系合金からなるろう材がクラッドされてなることを特徴とするろう付け性と耐食性に優れたろう付け管形成用アルミニウム合金ブレージングシート。

【請求項2】 重量%でMn: 0.8%~1.5%、Cu: 0.2%以下、Si: 0.1~1.0%、Mg: 0.01~0.2%を含み、更に、Zr: 0.05~0.2%、Ti: 0.05~0.2%、Fe: 0.05~0.5%のうち、1種又は2種以上を含み、残部Alと不可避不純物からなるアルミニウム合金芯材の片面に、Zn: 2.0~10.0%、Mg≤0.1%を含有し、残部Alと不可避不純物からなる犠牲陽極皮材がクラッドされ、

更に、前記アルミニウム合金芯材の他方の面にAl-Si系、あるいは、Al-Si-Zn系合金からなるろう材がクラッドされてなることを特徴とするろう付け性と耐食性に優れたろう付け管形成用アルミニウム合金ブレージングシート。

【請求項3】 前記犠牲陽極皮材に更にIn: 0.01~0.2%、Sn: 0.05~0.2%のうち、1種又は2種以上が添加されてなることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のろう付け管形成用アルミニウム合金ブレージングシート。

【請求項4】 請求項1~5のいずれかに記載のブレージングシートの成形とろう付けにより管状に形成されたり、ろう付け部に犠牲陽極皮材が位置されて犠牲陽極皮材がろう付け部の一部分を構成してなることを特徴とするろう付け管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ラジエーターやヒートタクアあるいはオイルクーラなどの自動車用熱交換器に好適に用いられてろう付けにより管を形成するためのブレージングシートおよびそれを用いて構成されたろう付け管に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の自動車用熱交換器に用いられる冷媒流通用の管体は、例えばJIS規定の3003合金(重量%でMn: 1.0~1.5%、Cu: 0.05~0.20%、Si: 0.6%以下、Fe: 0.7%以下、Zn: 0.1%以下、残部Al)を芯材として、この芯材の片面にAl-Si系のろう材をクラッドし、他方の面

にJIS規定の7072合金(重量%でCu: 0.10%以下、Mn: 0.10%以下、Mg: 0.10%以下、Zn: 0.8~1.3%、SiとFeを合計で0.7%以下、残部Al)などからなる犠牲陽極皮材をクラッドしてなる積層構造のブレージングシートを犠牲陽極皮材を内側になるように管状に丸め加工するとともに、このブレージングシートの突き合わせ部分を高周波溶接などの接合方法により接合して構成されていた。このようにブレージングシートの突き合わせ部分を接合して構成された管体は、通常一般に電綫管と称されている。

【0003】 そしてこの電綫管とフィンやヘッダープレートを組み合わせるとともに、組み合わせ部分のブレージングシート表面のろう材とそこに塗布したフッ化物系フックスを利用してろう付けすることで電綫管とフィンとの接合および電綫管とヘッダープレートとの接合を行っていた。このようなブレージングシートを用い、フッ化物系フックスを用いてろう付けして組み立てられる形態の熱交換器は、従来から広く知られており、特に自動車用熱交換器の分野では主流となっている。

【0004】 先の説明のように電綫管を用いて構成される熱交換器にあっては、電綫管の内部を冷媒が流通するので、冷媒が流通する流路をろう付け前に確保しておくことができる構造とされている。これに対し、ロール成形などによって、クラッド材をろう材面あるいはろう材と犠牲陽極皮材が貼り合わされるように加工した後、フィンやヘッダープレートと組み合わせてろう付けし、ろう付けの段階で管を形成させる方法(特開平9-122804号公報参照)も行われるようになってきている。

【0005】 従来用いられてきた電綫管は、ろう付け前に既に管の形状に加工されているために、管の内面側に配される犠牲陽極皮材がろう付けに寄与するということはほとんど考えられなかつたが、前述のろう付け管にあっては、ろう材と犠牲陽極皮材とをろう付けにより接合することによって、管自身の耐圧強度や管接合部の接合強度を高めることができる特徴を有していた。

【0006】 ところで、自動車用の熱交換器は省エネルギーなどの環境問題や軽量化によるコストダウンのため、薄肉化が求められてきていると同時に、薄肉であっても十分に高い強度を有することを余儀なくされてきている。このような背景から電綫管には、特許第1416274号、特開平2-175093号、特開平8-302439号、あるいは特開平9-87788号などに開示されているように、Al合金の芯材にSi、Cu、Mn等を添加して強度を高めるとともに、犠牲陽極皮材にMgを添加して強化することで、薄肉であっても高強度であることが可能とされてきている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、電綫管に用いられてきているこの種のブレージングシートをそのまま前述の熱交換器用のろう付け管に適用すると、犠牲陽

極皮材に添加されたMgとフッ化物系フラックスとがろう付け時に反応し、ろう材と犠牲陽極皮材表面部分のろう付け性が極端に低下するという問題があった。

【0008】これは詳述すると以下に説明する現象によるものと考えられる。図4にこの種のろう付け管の一構造例を示す。この例のろう付け管Aは、芯材1と犠牲陽極皮材2とろう材3とを積層してなる3層構造のA1合金シート5をその両端側で折り曲げて中央部側に曲げ返して横断面倒B字状になるように全体を成形し、合金シート5の中央側に曲げ返して重ね合わせた端部5a、5a部分をろう付けして構成されている。図4に示すろう付け管Aのろう付け部分の拡大構造を図5に示す。合金シート5の中央部側において、犠牲陽極皮材2上に合金シート5の端部5a、5aが重ね合わせ状態で突き合わせられてろう付けされている。即ち、合金シート5の端部5a、5aのろう材3、3どうしが添わせられてこの部分でろう付けされるとともに、端部5a、5aの先端部分が合金シート5の中央部側の犠牲陽極皮材2に突き当たった部分でろう付けされている。この状態においてろう付け管Aの内部には2つの流路6、7が形成されて管Aを構成している。

【0009】図5に示すようなろう付け構造を有するろう付け管Aであると、ろう付け部分の周囲に芯材1とろう材3に加えて犠牲陽極皮材2が存在するので、ろう付け時の高温加熱によってろう付け部分に芯材1と犠牲陽極皮材2とろう材3の各構成元素が相互拡散するおそれがある。ところが、前述の如くこの種のプレージングシートには、薄肉化と強度向上化のために犠牲陽極皮材2にMgを添加しているので、Mgがろう付け部において拡散すると、ろう付け部分にろう付け時に通常塗布しておくフラックス(KAlF<sub>4</sub>とK<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の共晶成分)に含まれるフッ化アルミニウム酸カリウム(KAlF<sub>4</sub>)などに含まれるF(フッ素)がMgと反応し、MgF<sub>2</sub>が生成してろう付け強度を著しく低下させてしまうものと考えられる。

【0010】更に本発明者らの研究によれば、ろう付け管のろう付け性は成形後の形状に大きく依存するものと考えられる。即ち、芯材や犠牲陽極皮材のMg含有量は成形前の機械的性質、成形性に大きく影響し、芯材あるいは犠牲陽極皮材において適正なMg含有量を選択する必要があるものと考えられる。また、ろう付け性の改善のためにMg含有量を単に減少させたのみでは、プレージングシートの強度向上効果が望めないばかりか、Mg含有量は耐孔食性にも影響を持っていると考えられ、Mg含有量を減少させた場合にろうによる芯材の侵食が著しく大きくなる問題も有していた。更に、犠牲陽極皮材におけるMg含有量は耐孔食性に影響を有するが、本発明者らの研究によればプレージングシートのZn含有量によって腐食形態を全面溶解型にできる可能性のあることが明らかになってきているので、Mg含有量とZn含有

量の制御によりプレージングシートの耐食性を制御することができる可能性を有するものと考えられる。更にその外Si等の添加元素においてもプレージングシートのろう付け部分の耐食性と強度に影響があるものと考えられ、各種添加元素の総合的な添加量の調整によって、薄肉化に対応可能な強度を有し、加工性に優れ、ろう付け強度と耐食性に優れ、耐食性も良好にできることが要求されてきている。

【0011】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、薄肉化が可能で高い強度を維持できるとともに、ろう付け管とした場合であってもろう付け部分の耐食性に優れ、ろう付け性にも優れたプレージングシートとそれを用いたろう付け管を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため本発明では、重量%でMn:0.8%~1.5%、Cu:0.2%以下、Si:0.1~1.0%、Mg:0.01~0.2%を含み、残部A1と不可避不純物からなるアルミニウム合金芯材の片面に、Zn:2.0~10.0%、Mg≤0.10%を含有し、残部A1と不可避不純物からなる犠牲陽極皮材がクラッドされ、更に、前記アルミニウム合金芯材の他方の面にA1-Si系、あるいは、A1-Si-Zn系合金からなるろう材がクラッドされてなることを特徴とする。犠牲陽極皮材に特定量のMgを添加することで、犠牲陽極皮材がろう付け部分に配される構造であっても、犠牲陽極皮材中のMgとフラックスとの反応は最小限度に抑制される結果としてろう付け強度の低下現象が抑制される。また、芯材に含有されるMg量を規定することによっても更にろう付け性の良好なプレージングシートが得られる。更に、芯材に含有させるCu量を特定の範囲に規制することにより、プレージングシート自身の腐食速度を抑制し、ろう付け部分の腐食速度をも抑制することができる。

【0013】本発明は、重量%でMn:0.8%~1.5%、Cu:0.2%以下、Si:0.1~1.0%、Mg:0.01~0.2%を含み、更に、Zr:0.05~0.2%、Ti:0.05~0.2%、Fe:0.05~0.5%のうち、1種又は2種以上を含み、残部A1と不可避不純物からなるアルミニウム合金芯材の片面に、Zn:2.0~10.0%、Mg≤0.1%を含有し、残部A1と不可避不純物からなる犠牲陽極皮材がクラッドされ、更に、前記アルミニウム合金芯材の他方の面にA1-Si系、あるいは、A1-Si-Zn系合金からなるろう材がクラッドされてなることを特徴とする。前述のMg含有量の特定とCu含有量の特定に加え、Zr量とTi量とFe量を特定することにより、ろう付け部分の強度向上効果と腐食速度の調整をなし得る。

【0014】また、本発明において、犠牲陽極皮材に更にIn、Snを添加することでより孔耐食性に優れたプレージングシートが得られる。

【0015】更に本発明は、先のいずれかに記載のプレーリングシートの成形とろう付けにより管状に形成されてなり、ろう付け部に犠牲陽極皮材が位置されて犠牲陽極皮材がろう付け部の一部分を構成してなることを特徴とする。

## 【0016】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一実施形態を詳しく説明する。図1と図2は、本発明に係るプレーリングシートの一実施形態を示すもので、この形態のプレーリングシート10はシート状の芯材11の片面(図1に示す形態では上面)に犠牲陽極皮材12を、芯材11の他の面(図1に示す形態では下面)にろう材13を各々クラッド圧着して構成されている。そして前述のプレーリングシート10において、芯材11と犠牲陽極皮材12とろう材13はそれぞれ後述するアルミニウム合金から形成されている。

【0017】以下に本発明における芯材11と犠牲陽極皮材12とろう材13のそれぞれを構成するアルミニウム合金と各アルミニウム合金における成分限定理由について説明する。

「芯材」芯材11は、重量%表示でMn:0.8%~1.5%、Cu:0.2%以下、Si:0.10~1.0%、Mg:0.01~0.1%、を含み、残部Alと不可避不純物からなるアルミニウム合金から構成されていることが好ましい。そして更に、これらの組成に加えて、Zr:0.05~0.2%、Ti:0.05~0.2%、Fe:0.05~0.5%のうち、1種又は2種以上を含むものであることが好ましい。なお、本発明において組成範囲の上限値と下限値をへて結んで表示する場合に特に指定しない限りその範囲内に上限値と下限値を含むものとするので、前述の0.8~1.5%とは、0.8%以上、1.5%以下の範囲を意味するものとする。

【0018】Mn: Mnは金属間化合物として晶出または析出し、ろう付け後の芯材強度を向上させるために有効である。また、芯材の電位を電気化学的に貴にして犠牲陽極皮材側だけでなくろう材側の耐孔食性も向上させる。Mn含有量は0.8~1.5%の範囲が好適であり、この範囲を超える含有量であると、圧延などの加工性が低下するとともに強度の上昇の効果が得られ難くなる一方、この範囲を下回る含有量であると、ろう付け後の強度向上効果が不十分であり、耐孔食性向上効果も不十分になるので、前述の範囲とすることが好ましい。

【0019】Cu: CuはAl系地中に一部固溶してろう付け後の強度を向上させるとともに、芯材の電位を電気化学的に貴にして犠牲材側だけでなくろう材側の耐孔食性も向上させる効果を奏する。このためCuの含有量は、0.2%以下の範囲が好適であり、この範囲を超える含有量であると、腐食速度が早くなり過ぎる問題、特に、ろう付け部分の腐食速度が早くなり過ぎる問題がある。即ち、プレーリングシート自体の腐食速度を抑制で

きると同時に、ろう付け部分においてろう材が溶融してろう付け部分に広がることにより形成されるフィレット部の腐食速度を抑えることができる。このようにプレーリングシート10に加えてろう付け部のフィレット部の腐食速度も抑えることでろう付け部分も含めたろう付け管としての寿命も長くすることができる。ここでCu含有量は後述する犠牲陽極皮材12におけるZr含有量との関係があり、犠牲陽極皮材12にZnを後述の如く2~10%のように高くするとCu量の規制が重要になる。即ち、犠牲陽極皮材12側から芯材11側に電気化学的電位勾配を形成する場合犠牲陽極皮材12にZnを多く含有させると犠牲陽極皮材12がより卑になつて電位勾配が大きくなる。犠牲陽極皮材12本来の犠牲陽極効果を充分に発揮させるためには、Znを犠牲陽極皮材12に多く含有させる必要があるが、犠牲陽極皮材12にZnを高濃度で含有させ、更に芯材11に多量のCuを含有させると腐食速度が早くなり過ぎて耐孔食性の面では優れても全体が早く腐食してしまう。この面から鑑みてCu含有量を前述の範囲に規定することが重要となる。

【0020】なお、芯材11にCuを含有させない場合はプレーリングシート10としての強度が低くなり過ぎるおそれがある。また、Cuは芯材11の電位を貴にするために、犠牲陽極皮材13表面およびろう材12表面と芯材11の内部との電位差を腐食面から好ましい十分に大きな値にできる。即ち、犠牲陽極皮材12と芯材11との間の電位差を十分に確保することで、犠牲陽極皮材12に腐食を主として生じさせ、芯材11の腐食を抑制することができる。以上の条件と前述の腐食速度を併せて考慮するとCu含有量は2原子%以下が好ましく、2原子%以下の範囲であっても0.01%以上含有させておくことがより好ましい。

【0021】Si: SiはAl-Mn-Si化合物として分散し、Al系地中に固溶して強度を向上させるので、0.10~1.0%の範囲が好適であるが、含有量がこの範囲を超えると融点が低下してろう付け時に溶解するおそれを生じる。

【0022】Zr, Ti: ZrとTiは、ろう付け後に微細な金属間化合物として分散あるいはマトリックスに固溶して強度を向上させるので、それぞれ0.05~0.2%の範囲が好ましいが、含有量がこの範囲を越えるようになると加工性が低下し、含有量がこの範囲を下回るようになると強度向上効果が不十分となり易い。

Mg: ろう付け時の熱処理などにより犠牲陽極皮材側に拡散して腐食の起点を微細均一に発生させ、耐孔食性を向上させるとともに、犠牲陽極皮材中のZnの全面腐食促進効果をさらに高める効果を有するので、0.01~0.2%の範囲が好適であるが、含有量がこの範囲を超えるとろう付け性を阻害するとともに、成形前の強度が高くなり過ぎて成形性を低下させるとともに、含有量が

前述の範囲を下回るようであると強度の向上効果が少なくなる。

Fe : Feは金属間化合物として晶出または析出し、ろう付け後の強度を向上させるので、0.05~0.5%の範囲が好ましいが、含有量がこの範囲を超えるようであると腐食速度が早くなり過ぎるおそれがある。

【0023】「犠牲陽極皮材」犠牲陽極皮材12は、Zn : 2.0~10.0%、Mg : 0.01~0.1%を含有し、残部A1と不可避不純物からなる組成であることが好ましい。また、これらの組成に加えて、更に、In : 0.01~0.2%、Sn : 0.05~0.2%のうち、1種又は2種以上を含むものであることが好ましい。

【0024】Zn : Znは犠牲陽極皮材12の電位を卑にして、犠牲陽極皮材表面から芯材11への防食上有効な電位分布を形成し、耐孔食性を向上させるとともに腐食形態を孔食型ではなく全面腐食型に変更するために重要であるので、2.0~10.0%の範囲で含有させることが好ましいが、Znの含有量がこの範囲を超えると加工性が低下するとともに自己腐食速度が早くなり過ぎ、逆にZnの含有量が前述の範囲を下回るようであると耐孔食性の向上効果が不十分となり易い。

Mg : Mgは腐食の起点を微細均一に発生させ、耐孔食性を向上させるとともにZnの全面腐食促進効果を更に高めるので0.01~0.1%の範囲で含有させることが好ましいが、含有量がこの範囲を超えるとろう付け性を阻害し、成形前の硬度が高くなり過ぎて成形性を低下させるおそれがあるとともに、含有量が前述の範囲を下回るようであると効果が不十分となる。

【0025】In、Sn : これらの元素は犠牲陽極皮材12の電位を卑にして犠牲陽極効果を向上させるので、In : 0.01~0.2%、Sn : 0.05~0.2%のうち、1種又は2種以上を含有していることが好ましい。

ただし、これらの元素を前述の範囲よりも多く含有せると、コストが上昇し、前述の範囲を超えて含有していても効果は少ないとともに、前述の範囲を下回らいても差し支えない。また、前述の元素の外に、犠牲陽極皮材12にSi、Be、Mnのうち1種又は2種以上をSiにおいては0.01~1.0%、Beにおいては0.0002~0.1%、Mnにおいては0.01~0.5%の範囲で含有しても差し支えない。

【0026】「ろう材」ろう材13はこの形態ではA1-Si系、A1-Si-Zn系のものなど、通常のろう付け管の形成に用いられるろう材を適宜用いることができるのも勿論である。A1-Si系であれば、代表的なものとして、Si 10%、残部A1のもの、A1-Si-Zn系であれば代表的なものとして、Si 7.5%、Zn 2%、残部A1のものなどを例示できる。

【0027】次に図2にこれらの組成の芯材1と犠牲陽極皮材12とろう材13とをクラッド圧着してなるプレージングシート10を用いて構成された熱交換器用のろ

う付け管の断面構造の一形態を示す。この形態のろう付け管Bは、プレージングシート10の両端部側を犠牲陽極皮材12を内面側とするように同じ方向に丸めて折り曲げ、折り曲げた先端側のプレージングシート10の端部10a、10aどうしを背中合わせに添わせてプレージングシート10の中央部側に当接させて横断面倒B字状に成形して構成されている。即ち、プレージングシート10の中央部側でプレージングシート10の端部10a、10aは背中合わせに添わせられるとともに、各端部10aの先端部10bは各々端部10aに対してほぼ90°の角度で相互に反対方向に折曲されてプレージングシート10の内面側の犠牲陽極皮材12に添わせられている。以上の構造において、ろう付け管Bの内部はプレージングシート10の端部10a、10aにより2つの流路16、17に仕切られている。そして、背中合わせに添わせられた端部10a、10aの当接部分に存在するろう材13により両者がろう付けされるとともに、プレージングシート10の内面側の犠牲陽極皮材12に当接されている先端部10b、10bがろう材13によりプレージングシート10の内面側の犠牲陽極皮材12にろう付けされている。

【0028】この構造のろう付け管Bにあっては、プレージングシート10の先端部10b、10bとプレージングシート10の内面部分の犠牲陽極皮材12が突き当てられた部分でろう付けされているので、芯材11と犠牲陽極皮材12に含有されている添加成分がろう付け時の熱によってろう付け部分に拡散するおそれが高い。ここで本発明で用いるプレージングシート10の芯材11と犠牲陽極皮材12にあってはいずれもMg含有量を規定の範囲で低く抑えているので、Mgがろう付け部分に拡散してもMg拡散によるろう付け性への悪影響は少ない。

【0029】この理由について詳述すると、図2に示すろう付け管Bを製造するには、プレージングシート10を図2に示すように折り曲げ成形する前に、ろう付け該当部分に予めフランクス（一般的にはフッ化アルミニウムカリ塩「主としてKAlF<sub>6</sub>」）が多くその他のフランクスとしてもFを含有するものが多い。）を塗布しておき、フランクス塗布済みのプレージングシート10を折り曲げ加工してからろう付け用の加熱炉に搬入し、加熱炉内で所定の温度に加熱してろう材13を溶融させることによりろう付けを行う。従ってろう付け部分にはMgとFが存在するが、このMgとFがろう付け時の高温下に存在するとMgF<sub>2</sub>を容易に生成してろう付け性を著しく阻害するので犠牲陽極皮材12に含有させるMg量を前述のごとく0.01~0.2%の範囲とすることが重要である。また、芯材11についてもMg量を0.1%以下の範囲とすることが好ましい。

【0030】次に、プレージングシート10を製造するには、芯材11を形成するためのA1合金板材と犠牲陽

極皮材12を形成するためのA1合金板材とろう材13を形成するためのA1合金板材を各々必要組成の合金浴湯から鋳造で作成し、必要に応じてこれらを面切削してからクラッド圧着により3層構造に一体化し、必要回数の圧延加工を施して所望の厚さに調整し、最終圧延加工を施してから塑性加工を施してプレージングシート10を得ることができる。

【0031】そして、ここで行う最終圧延加工時の圧延率については15~35%の範囲が好ましい。この範囲で最終圧延を行うことで成形性を良好なものとすることができます、この範囲を超える圧延率とすると成形され難くなり、ろう付け熱処理でろう付け管を形成でき難くなる。即ち、最終圧延率が高ければ最終圧延材の剛性が高くなつて塑性加工時にスプリングバックを起こし易くなるので、シート状の最終圧延材をろう付け管状に成形する際にシート状に戻らうとする力が強くなり過ぎて満足なろう付けができ難くなる。また、前述の範囲を下回る最終圧延率であると、ろう付け時にろうが芯材を侵食し易くなつてろう付け性を著しく低下させることとなる。

【0032】以上のごとく製造されたプレージングシート10を用いて図2に示すろう付け管を製造することで、全体強度の高い、ろう付け部分の耐食性とろう付け強度に優れた、加工性の良好なろう付け管Bを得ることができる。

【0033】図3は図1に示す本発明のプレージングシート10を用いて構成される熱交換器用ろう付け管の第2の形態を示すもので、この形態のろう付け管Cは図2

に示すろう付け管Bの先端部10bを省略して構成し、プレージングシート10の端部10a、10aを直接プレージングシート中央部の犠牲陽極皮材12に当接させ、この当接部分をろう付け部15cとした横断面倒B字型の構造である。この形態の構造においてもプレージングシート10の端部10aの先端部分をプレージングシート10の犠牲陽極皮材12に当接させてこの部分をろう付けするので、ろう付け部分には芯材11と犠牲陽極皮材12とろう材13とが存在することになるので、ろう付け時にこれら芯材11と犠牲陽極皮材12とろう材13の構成元素が相互拡散する結果、先に説明した第1の形態のろう付け管Bの場合と同等の状態となるので、同等の効果を得ることができる。

#### 【0034】

【実施例】以下の表1~表2に示す成分組成の芯材用合金、犠牲陽極皮材用合金、ろう材用合金をそれぞれ溶解し、鋳造して各々インゴットを製造し、これらのインゴットを面削後、通常の条件で均質化処理後、熱間圧延と冷間圧延を行い、芯材用合金は16.0mm、犠牲陽極皮材用合金、ろう材用合金は20mmの厚さに加工した。これら3者を熱間にてクラッド圧延して圧着し、続いて適宜中間焼純を行なながら種々の最終冷間圧延率となるように冷間圧延を行つて板厚0.3mmのクラッド材を作製した。また、冷間圧延の最終圧延加工の際の圧延率は35%に設定した。

#### 【0035】

##### 【表1】

種別	成分組成(重量%、残部は不可避不純物を含む)								** : 本発明外の値
	Mn	Cu	Si	Zr	Ti	Mg	Fe	Al	
	0.8-1.5	0.2以下	0.1-1.0	0.05-0.2	0.05-0.2	0.01-0.1	0.05-0.5	残部	
芯材	A	1.0	0.05	0.3	0.10	0.10	0.008*	0.2	残部
	B	1.2	0.1	0.5	0.15	0.15	0.01	0.3	残部
	C	0.9	0.07	0.7	0.13	0.13	0.10	0.1	残部
	D	1.3	0.15	0.2	0.07	0.07	0.22**	0.2	残部
	E	1.4	0.10	0.09**	0.07	0.15	0.07	0.1	残部
	F	1.2	0.15	1.2**	0.10	0.03*	0.06	0.2	残部
	G	1.2	0.009	0.06**	0.11	0.11	0.16	0.3	残部
	H	1.2	0.3**	0.5	0.15	0.13	0.08	0.4	残部
	I	0.6**	0.16	0.7	0.06	0.07	0.06	0.05	残部
	J	1.6**	0.15	0.16	0.06	0.09	0.06	0.03*	残部
	K	1.2	0.1	0.6	0.3**	0.4**	0.02	0.6**	

【0036】

【表2】

種別	成分組成(重量%、残部は不可避不純物を含む)							
	Zn	Mg	[Si]	[In]	[Sn]	[Be]	[Mn]	Al
	2.0-10.0	0.10以下	0.01-1.0	0.01-0.2	0.05-0.2	0.0002-0.1	0.1-0.5	残部
鐵 牴 陽 極 皮 材	a	4.0	0.06	0.3	—	—	—	残部
	b	7.8	0.10	0.5	—	—	—	残部
	c	5.3	0.12**	0.13	—	—	—	残部
	d	2.2	0.08	0.7	—	0.15	0.005	0.23
	e	9.5	0.02	0.2	0.10	—	0.03	0.1
	f	6.2	0.12**	0.8	0.07	0.08	—	0.4
	g	1.8**	0.05	0.1	0.15	0.15	0.001	0.3
	h	1.1**	0.09	0.03	0.15	0.18	0.08	—
	i	3.5	0.008	0.5	0.4**	0.3**	0.008	0.1
	j	8.1	0.06	1.2**	0.05	0.13	0.2**	0.6**
ろう 付け 材	R1	Al-Si系(Si: 10%、残部Al)						
	R2	Al-Si-Zn系(Si: 7.5%、Zn 2%、残部Al)						

【0037】更に、得られたろう付け管にフッ化物系のフラックスを塗布し、ろう付け熱処理として高純度窒素ガス雰囲気中で600°C×3分保持の熱処理を行い、ろう付け性を評価した。ろう付け性の評価はろう付け後の断面を観察してフィレットの形成状態(形状と大きさ)から評価した。○は最良のもの、△はろう付け性良好のもの、×はろう付け性の悪いものを示す。

【0038】統いて耐食性を評価する目的でブレージングシートをシート状のままろう付け熱処理し、Cu<sup>2+</sup>イオン10ppmを添加した40°Cの水道水中に20日間浸漬する腐食試験を行い、試験後の最大孔食深さを測定した。更に、ろう付け部分の耐食性を評価するために、

ろう付けによってろう付け管を形成した後に、このろう付け管の内部にCu<sup>2+</sup>イオン10ppmを添加した40°Cの水道水が常時循環するようにして10日間腐食試験を行った。そして10日後に断面を観察し、ろう付け部分の腐食の程度によって評価した。更に、ろう付け後の強度を評価する目的で、上記ブレージングシートにろう付けを想定して高純度窒素ガス雰囲気中において600°Cで3分間保持する熱処理を行った。以上の結果をまとめて表3に示す。

### 【0039】

【表3】

ブレージングシート	ブレージングシートの構成			ろう付け性評価	腐食試験最大孔食深さ(mm)	ろう付け部耐食性評価	腐食形態	引張強度(N/mm <sup>2</sup> )
	芯材	犠牲陽極皮材	ろう材					
本発明例	1	B	a	R1	○	0.035	○	全面 153
	2	C	b	R1	○	0.038	○	全面 147
	3	C	d	R2	○	0.034	○	全面 153
	4	B	e	R2	○	0.032	○	全面 145
比較例	5	A**	a	R1	○	0.185	○	孔食 148
	6	D**	b	R1	×	0.040	評価できず	全面 153
	7	E**	d	R1	○	0.035	○	全面 101
	8	F**	d	R1	×	(ろう付け時芯材溶融)		
	9	G**	e	R1	○	0.035	○	全面 95
	10	H**	a	R1	○	0.048	×	全面 136
	11	I**	b	R1	○	0.045	○	全面 89
	12	J**	d	R1	(圧延時に割れ)			
	13	K**	b	R2	(圧延時に割れ)			
	14	C	c**	R2	×	0.045	○	全面 155
	15	B	f**	R2	×	0.040	○	全面 150
	16	C	g**	R2	○	0.195	○	孔食 136
	17	C	h**	R2	○	0.100	×	全面 150
	18	B	i**	R2	○	0.025	○	全面 136
	19	C	j**	R2	×	(ろう付け時芯材溶融)		

【0040】表3に示す結果から明らかなように、本発明外の組成を有する犠牲陽極皮材を備えた試料はいずれも、ろう付け性と最大孔食深さと引張強度のいずれかの面で本発明試料に比べて劣っていることが明らかになった。表3において、規定範囲を下回るMgを添加した芯材Aを用いたブレージングシート5は最大孔食深さが大きく孔食になってしまい、過剰のMgを添加した芯材Dを用いたブレージングシート6はろう付け性評価の面で劣り、規定範囲を下回るSi量の芯材E、Gを用いたブレージングシート7は引張強度が劣り、過剰のSiを含む芯材Fを用いたブレージングシート8はろう付け時に芯材が溶融になってしまい、過剰のCuを含む芯材Hを用いたブレージングシートはろう付け部の耐食性に劣り、Mn量を規定範囲外とした芯材I、Jを用いたブレージングシート11は引張強度に劣るか圧延時に割れを生じた。更に、Mgを規定範囲外とした犠牲陽極皮材c、fを用いたブレージングシート14、15はろう付け性評価が悪く、Znを規定範囲外とした犠牲陽極皮材gとhを用いたブレージングシート16、17は最大孔食深さが大きく、InとSn添加量が過剰な犠牲陽極皮材iを用いたブレージングシート18は引張強度が多少低くなった程度であるが、材料コストが高くなる問題があり、

SiとBeとMnを過剰に含む犠牲陽極皮材jを用いたブレージングシート19はろう付け時に芯材が溶融した。

#### 【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明のブレージングシートは、重量%で特定量のMn、Cu、Si、Mgを含む芯材の一側にZnとMgを特定量含有させた犠牲陽極皮材を、他側にろう材をクラッドしてなり、特に芯材のCu量を規定範囲とし、犠牲陽極皮材のMg量を低く抑えたので、ろう付け部分にフッ化物を含むフックスが設けられた場合であっても、ろう付け部分の強度劣化が少なく、ろう付け部分の耐孔食性劣化を生じさせることなくろう付けができるブレージングシートを提供できる効果がある。また、Cuは電位を貴にするため、芯材Cu量が多いほど犠牲陽極皮材との電位差をとることができ、ブレージングシート自身の腐食速度を抑制することができ、ろう付け部分のCuが低いと腐食速度は低くなり腐食速度も抑制することができる。

【0042】更に、前記の組成にIn、Snを特定量添加することで犠牲陽極皮材の腐食電位を卑にして犠牲陽極効果を更に向上させることができる。

【0043】次に、前述のブレージングシートを用いて

ろう付け管が形成され、そのろう付け管が犠性陽極皮材が配されたブレージングシートのろう付け部分を有する構造であっても、犠性陽極皮材に含有させるMg量が特定の低い含有量に抑制されていて、規定範囲のCuを含有しているので、ろう付け部分の強度が高く、耐孔食性に優れたらう付け管を得ることができる。よって本発明のろう付け管は熱交換器用として好適である特徴を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るブレージングシートの第1の実施形態の断面図。

【図2】 図1に示すブレージングシートで形成された

ろう付け管を示す断面図。

【図3】 本発明に係るブレージングシートを用いて構成されるろう付け管の第2の形態を示す断面図。

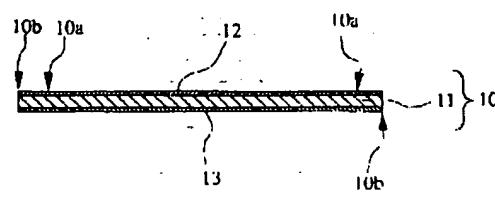
【図4】 従来のブレージングシートを用いて構成されたろう付け管の一例を示す断面図。

【図5】 図4に示すろう付け管のろう付け部分を示す拡大断面図。

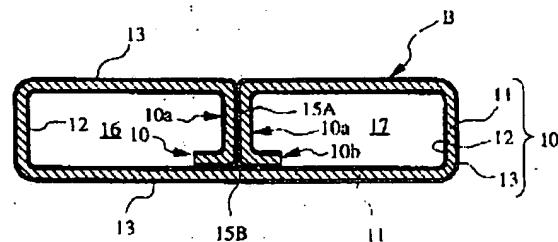
## 【符号の説明】

B、C…ろう付け管、11…芯材、12…犠性陽極皮材、13…ろう材、15A、15B、15C…ろう付け部。

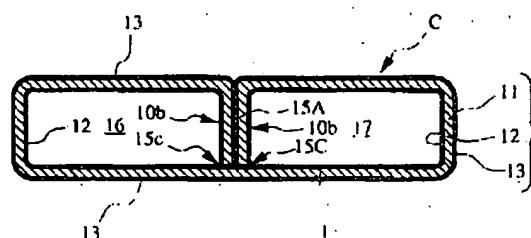
【図1】



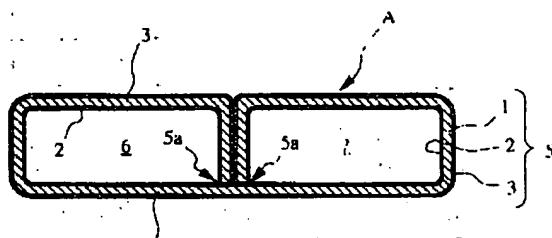
【図2】



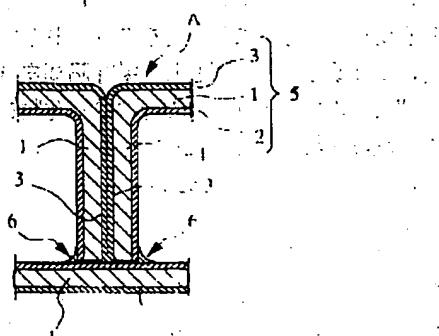
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)InL.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F 1	
B 23 K 35/28	310	B 23 K 35/28	310 B
F 28 F 1/02		F 28 F 1/02	B
19/06		19/06	B
21/08		21/08	B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)